

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/518155



REC'D 12 AUG 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 26 295.0

Anmeldetag: 13. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich/DE

Bezeichnung: Wärmedämmsschicht aus einem komplexen Perowskit

IPC: C 04 B, F 16 L

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



B e s c h r e i b u n g

Wärmedämmsschicht aus einem komplexen Perowskit

Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmsschicht, die aus einem komplexen Perowskiten aufgebaut ist.

Stand der Technik

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades stationärer und fliegender Gasturbinen werden heute immer höhere Gastemperaturen in diesen Maschinen angestrebt. Hierzu werden Bauteile der Turbinen mit Wärmedämmsschichten (WDS) versehen, die in der Regel aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) bestehen. Eine Haftvermittlerschicht (HVS) aus einer MCrAlY-Legierung (M = Co, Ni) oder einer Aluminidschicht zwischen dem Substrat und der Wärmedämmsschicht dient hauptsächlich dem Oxidationsschutz des Substrates. Mit diesen Systemen können heute Oberflächentemperaturen der Turbinenbauelemente bis zu 15 1200°C realisiert werden.

Eine weitere Erhöhung auf über 1300°C wird angestrebt, ist jedoch mit den gängigen Werkstoffen, insbesondere mit YSZ nicht realisierbar. Das über Plamaspritzen oder Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedene Zirkonoxid unterliegt bei Temperaturen über 1200°C einer Phasenumwandlung sowie beschleunigten Sintervorgängen, die innerhalb der Betriebszeit zu einer Schädigung der Schicht führt. Bei gleicher Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmsschicht und gleicher Schichtdicke führen höhere Oberflächentemperaturen auch zu höheren Temperaturen in

der Haftvermittlerschicht und dem Substrat. Diese Temperatursteigerung führt ebenfalls zu einer beschleunigten Schädigung des Werkstoffverbundes.

5 Aus diesen Gründen wird weltweit nach neuen Materialien gesucht, die das teilstabilisierte Zirkonoxid als Material für eine Wärmedämmsschicht ablösen könnten.

Aus DE 100 56 617 A1 ist bekannt, Selten-Erden Perowskite mit La, Ce, Pr, oder Nd auf der A-Position und Er, Tm, Yb oder Lu auf der B-Position als Materialien für Wärmedämmsschichten einzusetzen. Sie zeichnen sich durch eine hohe Schmelztemperatur aus, die je nach Material oberhalb von 1800°C , insbesondere sogar oberhalb von 2000°C liegen. Bis zu dem Bereich, indem der Werkstoff seine Schmelztemperatur erreicht, zeigt ein solcher Werkstoff keine Phasenumwandlung und kann damit für entsprechende Zwecke, insbesondere als Wärmedämmsschicht, eingesetzt werden. Eine weitere Eigenschaft dieser vorgenannten Perowskite ist deren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von typischerweise mehr als 20 $8,5 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ferner ist auch eine geringe Wärmeleitfähigkeit von weniger als $2,2 \text{ W/mK}$ für den Einsatz als Wärmedämmsschicht vorteilhaft.

25 Perowskite mit diesen Eigenschaften eignen sich besonders gut als Wärmedämmsschicht auf einem metallischen Substrat, da der angepasste thermische Ausdehnungskoeffizient mechanische Spannungen zwischen den beiden Materialien bei Temperaturerhöhung verringert und die geringe Wärmeleitfähigkeit ein Überhitzen des Substrates 30 regelmäßig verhindert.

Weiterhin ist eine komplexe Perowskitfamilie mit der allgemeinen Form $A^{2+}(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ bekannt, die aufgrund ihrer Temperaturen ausgleichenden Wirkung und als verlustarme Dielektrika Verwendung in vielen drahtlosen Kommunikationsvorrichtungen finden

5

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Wärmedämmsschicht aus geeigneten Materialen zur Verfügung zu stellen, welche die Anforderungen an eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, eine hohe Sintertemperatur gleichzeitig eine gute Phasenstabilität bis zu Temperaturen über 1300°C erfüllt. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung thermisch beanspruchte Bauteile mit einer solchen Wärmedämmsschicht zur Verfügung zu stellen.

15

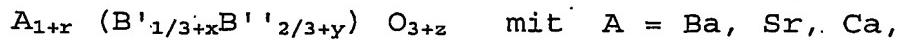
Die Aufgabe wird gelöst durch einen Wärmeschutzschicht mit der Gesamtheit der Merkmale des Hauptanspruchs sowie durch die Verwendung dieser Wärmedämmsschichten auf der Oberfläche von Bauteilen gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

25 Gegenstand der Erfindung ist eine Wärmeschutzschicht aus einem Wärmedämmstoff mit einer komplexen Perowskitstruktur, mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500°C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten

von mehr als $8 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400°C. Dieser Wärmedämmstoff zeichnet sich darüber hinaus durch eine komplexe Perowskit-Struktur aus, die die folgende allgemeine Formel

5 aufweist:



B' = Mg,

B'' = Ta, Nb

oder



B' = Al, La,

B'' = Ta, Nb,

aufweist und wobei $-0,1 < r, x, y, z < 0,1$ ist.

Es wurde gefunden, dass im Unterschied zu vielen anderen Materialien aus der Klasse der Perowskite diese Wärmedämmstoffe in geordneter Form eine Lagén-Struktur ausbilden, in der sich Lagen von B' und B'' Atomen entsprechend der Stöchiometrie abwechseln. Auch drei oder mehr Atome auf den B-Plätzen sind bei ungefährer Einhaltung der Stöchiometrie möglich, ebenso eine Mischung der Atome auf den A-Plätzen. Eine gewisse Abweichung von der Stöchiometrie im Bereich bis 5 % ist tolerierbar.

Ebenso sind Zusätze im Prozentbereich von solchen Fremdkationen möglich, die nicht zu stark im Ionenradius von den ursprünglichen Kationen abweichen.

Die Wärmedämmstoffe besitzen vorteilhaft einen hohen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als $8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und eine geringe Sinterneigung. Typische Sintertemperaturen dieser Stoffe liegen regelmäßig oberhalb von 1400°C.

Alle Wärmedämmstoffe weisen eine hohe Phasenstabilität bis oberhalb von 1350 °C auf. Die thermische Leitfähigkeit dieser Perowskite ist für den Einsatz als Wärmedämmstoff ebenfalls sehr günstig, da sie mit weniger als 3 W/m/K besonders niedrig ausfällt.

Ferner liegen die Schmelzpunkte dieser Wärmedämmstoffe regelmäßig oberhalb von 2000°C, teilweise auch oberhalb von 2500 °C. Zusätzlich tritt bei dieser Klasse noch eine mittlere bis große Differenz zwischen den Kationenmassen auf, was zusätzlich die thermische Leitfähigkeit verringert.

All diese Eigenschaften lassen die vorgenannten Materialien für die Anwendung als Wärmedämmsschicht-Material sehr geeignet erscheinen.

15

Ein besonders vorteilhafter Vertreter aus der Gruppe der vorgenannten Wärmedämmstoffe ist $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Eine aus diesem Material aufgebaute Wärmeschutzschicht weist einen Schmelzpunkt von etwa 3000 °C und eine nur sehr geringe Sinterneigung auf.

20

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und einer Figur näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

1. Eigenschaften des Wärmedämmstoffes

Eine besonders geeignete Wärmedämmsschicht aus dem vorteilhaften Wärmedämmstoff mit der Zusammensetzung

Ba_{(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃} wurde zunächst durch eine Festkörperreaktion aus BaCO₃, MgO und Ta₂O₅ hergestellt. Nach dem Pressen wurde das Material bei 1600°C für mehrere Stunden gesintert ohne dass eine merkliche Sinterschrumpfung eintrat. Dies bestätigt die für die Anwendung als Wärmedämmsschicht erforderliche geringe Sinterneigung dieses Materials.

Im Anschluss wurde ein Dilatometerversuch durchgeführt. Die Figur zeigt das Ergebnis. Der Wärmedämmstoff weist eine thermische Ausdehnung bei 1000 °C von 10,4 *10⁻⁶/K. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Standardmaterial YSZ und demnach ebenfalls sehr günstig für eine Anwendung als Wärmedämmsschicht.

2. Herstellung eines Wärmedämmsschichtsystems (WDS)
Der unter 1. über die Festkörperreaktion hergestellte Wärmedämmstoff mit der Zusammensetzung Ba_{(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃} kann weiter über die Sprühtrocknung granuliert und anschließend über thermische Spritzverfahren wie das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) zu einem WDS-System verarbeitet werden. Dazu werden Nickel- oder Kobaltbasislegierungen über (Vakuum-) Plasmaspritzen zunächst mit einer MCrAlY (M = Co, Ni) Haftvermittlerschicht versehen (Dicke der Schicht ca. 50 - 500 µm). Anschließend wird über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) die Wärmedämmsschicht aus dem erfindungsgemäßen Material in einer Schichtdicke von ca. 50 - 3000 µm aufgebracht. Alternativ kann man auch eine Zweilagen-Wärmedämmsschicht herstellen, indem zuerst eine Lage aus dem Standard-WDS Werkstoff YSZ aufgebracht wird und als

oberste Lage der erfindungsgemäße Wärmedämmstoff, z. B.
 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT) abgeschieden wird.

3. Alternative Herstellung einer Wärmedämmsschicht (WDS)

In einer weiteren Ausgestaltung und als Alternative zum
Plasmaspritzen kann auch eine PVD-Herstellung gewählt
werden. Dazu werden zunächst Ingots z. B. über das Ver-
pressen und Sintern von kalzinierten Pulvern aus
 $\text{La}(\text{Al}_{1/4}\text{Mg}_{1/2}\text{Ta}_{1/4})\text{O}_3$ gefertigt. Anschließend erfolgt die
EB-PVD-Beschichtung mit dem neuen Werkstoff von Sub-
straten aus Nickel- oder Kobaldbasislegierungen, die
vorab mit (Pt) Aluminidschichten - hergestellt über
Gasphasenreaktionen oder mittels PVD - versehen wurden.
Auch hier kann alternativ zuerst eine Lage aus YSZ und
dann erst die neue Wärmedämmsschicht aufgebracht werden.

Liste der verwendeten Abkürzungen:

WDS = Wärmedämmsschicht

YSZ = Yttrium teil stabilisiertes Zirkonoxid

APS = atmosphärisches Plasmaspritzen

PVD = (physical vapor deposition) = physikalische

Vakuumabscheidung

EB-PVD = (electron beam - physical vapor deposition) =
Elektronenstrahl-

Vakuumabscheidung

BMT = $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$

Patentansprüche

1. Wärmedämmsschicht umfassend ein Material mit einer komplexen Perowskitstruktur, mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500°C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400°C,
dadurch gekennzeichnet, dass das Material eine Perowskit-Struktur der allgemeinen Formel
$$A_{1+r} (B'^{1/3+x}B''^{2/3+y}) O_{3+z} \quad \text{mit } A = \text{Ba, Sr, Ca}, \\ B' = \text{Mg}, \\ B'' = \text{Ta, Nb}$$
oder
$$A_{1+r} (B'^{1/2+x}B''^{1/2+y}) O_{3+z} \quad \text{mit } A = \text{Ba, Sr, Ca}, \\ B' = \text{Al, La}, \\ B'' = \text{Ta, Nb},$$
aufweist und wobei $-0,1 < r, x, y, z < 0,1$ ist.
2. Wärmedämmsschicht nach vorhergehendem Anspruch 1, bei dem das Material eine Zusammensetzung gemäß r, x, y, z = 0 aufweist.
3. Wärmedämmsschicht nach einem der vorhergehenden Anspüche 1 bis 2, umfassend ein Material mit der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$.
4. Wärmedämmsschicht nach einem der Anspüche 1 bis 3, die auf der Oberfläche eines Bauteils angeordnet ist.
5. Wärmedämmsschicht nach vorhergehendem Anspruch 4 auf der Oberfläche eines Bauteils, wobei zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmsschicht eine oder mehrere

Zwischenschichten aus keramischen, glasigen oder metallischen Werkstoffen angeordnet sind.

6. Wärmedämmsschicht nach vorhergehendem Anspruch 5,
wobei zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmsschicht
5 eine MCrAlY-Legierung mit M = Co, Ni als Material
für die Zwischenschicht angeordnet ist.
7. Wärmedämmsschicht nach vorhergehendem Anspruch 5,
wobei zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmsschicht
eine (Platin-)Aluminidschicht als Material für eine
Zwischenschicht angeordnet ist.

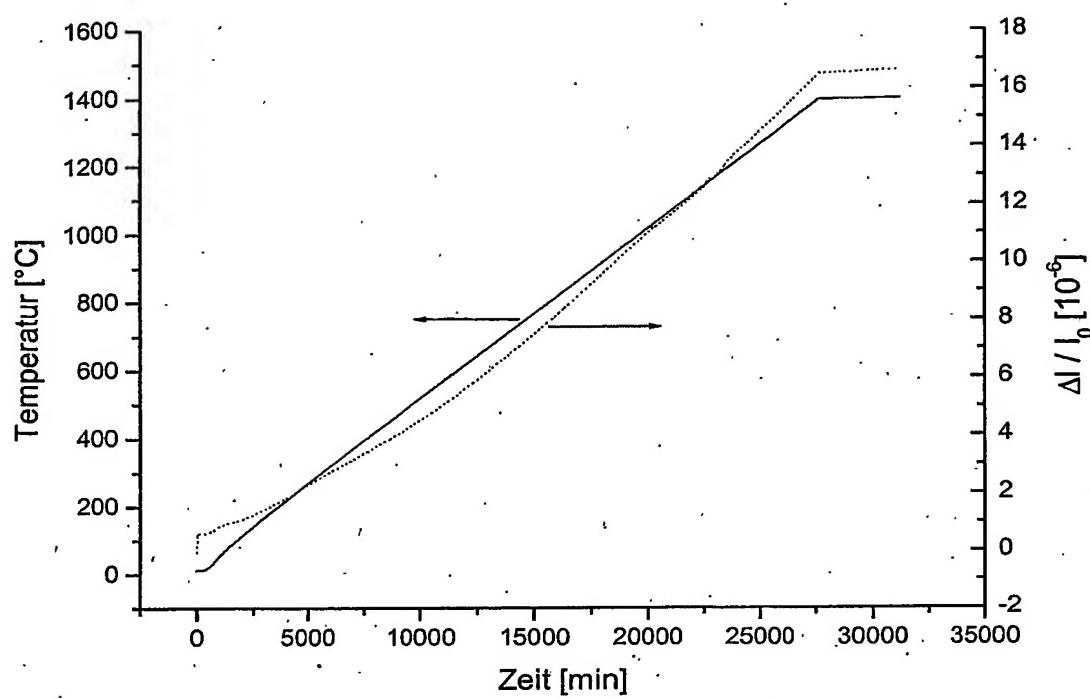
Zusammenfassung

Wärmedämmsschicht aus einem komplexen Perowskit

Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmsschicht aus einem Wärmedämmstoff mit einer komplexen Perowskitstruktur, mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500°C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400°C, der durch eine Perowskit-Struktur der allgemeinen Formel $A_{1+r} (B'_{1/3+x} B''_{2/3+y}) O_{3+z}$ oder $A_{1+r} (B'_{1/2+x} B''_{1/2+y}) O_{3+z}$ gekennzeichnet ist. Als Elemente sind geeignet für A = Ba, Sr, Ca, für B' = Mg und für B'' = Ta, Nb, wobei $-0,1 < r, x, y, z < 0,1$ ist.

Besonders vorteilhaft hat sich dabei als Material für die Wärmedämmsschicht der Wärmedämmstoff BMT mit der speziellen Zusammensetzung $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Wärmeschutzschichten sind für den Einsatz mit oder ohne Zwischenschichten auf der Oberfläche von temperaturbelasteten Bauteilen geeignet.



Figur 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.